Ueber

einige Condensationsprodukte

des

α-Naphtalinaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Ernst Brandis

aus Lübeck.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1889.

Ueber

einige Condensationsprodukte

des

α-Naphtalinaldehyds.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Ernst Brandis

aus Lübeck.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1889.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548319_0098

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. v. Baeyer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Privatdocenten Dr. E. Bamberger, welcher mir die Bearbeitung des Gegenstandes überliess, meinen besten Dank auszusprechen.

Der α-Naphtalinaldehyd ist zuerst im vorigen Jahre von Bamberger und Lodter[1]) dargestellt worden.

Dieselben erhielten den Aldehyd aus dem α-Naphtonitril mittelst folgender Zwischenstufen:

α-Naphtonitril $C_{10} H_7 CN$.
α-Thionaphtoësäureamid $C_{10} H_7 CSNH_2$
α-Naphtobenzylamin $C_{10} H_7 CH_2 NH_2$
α-Naphtobenzylalkohol $C_{10} H_7 CH_2 OH$
α-Naphtalinaldehyd $C_{10} H_7 CHO$.

Die Methode, die schon zur Darstellung des β-Naphtalinaldehydes mit Erfolg durchgeführt war[2]), stützt sich auf die vor längerer Zeit von A. W. Hofmann[3]) angewandten Reaktionen der Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Naphtonitril und der Reduktion des entstandenen Thiamides zu Naphtobenzylamin. Dieses wird alsdann mittelst salpetrigsauren Natriums in den Alkohol übergeführt, welcher sich leicht zum Aldehyd oxydiren lässt.

Die einzelnen Vorgänge verlaufen glatt bis auf die durch Zink und Salzsäure bewirkte Reduktion des Thionaphtoësäureamides zu Naphtobenzylamin, bei welcher sich bedeutende Mengen Harz und anderer Nebenprodukte bilden, die die

1) Ber. 21. 259.
2) Ber. 20. 1118.
3) Ber. 1. 101.

Ausbeute sehr verringern. Die Untersuchung der Nebenprodukte, die früher ausser Acht gelassen zu sein scheint, wurde von Bamberger und Lodter[1]) aufgenommen, und es gelang ihnen, das α-Dinaphtodibenzyl aus jenen zu isoliren. Bei der wiederholten Darstellung des Aldehydes habe ich ausser dem genannten Kohlenwasserstoff noch andere Substanzen, wahrscheinlich ebenfalls hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, aus den harzigen Produkten absondern können, deren genauere Untersuchung ich jedoch vorerst liegen lassen musste, um mich von dem einmal eingeschlagenen Wege, dem Studium des α-Naphtalinaldehydes, nicht zu weit zu entfernen.

Trotz des erwähnten unerfreulichen Verlaufes der Reduktion des Thiamids, und obwohl die Darstellung als eine recht zeitraubende bezeichnet werden muss, erschien der angegebene Weg als der einzig förderliche, um den α-Naphtalinaldehyd zu erhalten, denn die von den Darstellern des Aldehydes, sowie früher von A. W. Hofmann[2]) und von Battershall[3]) angestellten Versuche, den Aldehyd durch Destillation von α-naphtoësaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk darzustellen, führten nicht zum Ziele.

Ebenso wenig gelang es mir, durch Reduktion des α-Naphtoësäurechlorids zu α-Naphtobenzylalkohol brauchbare Resultate herbeizuführen. Bei der Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam und trocknem Salzsäuregas auf das Chlorid — analog der von Lippmann[4]) für das Benzoylchlorid beschriebenen Methode — hatten sich nach Verlauf von drei Tagen zwar nachweisbare Mengen Alkohol gebildet, doch waren dieselben zu gering, als dass auf dieses Verfahren die Darstellung des Aldehydes hätte begründet werden können.

1) Ber. 21. 54.
2) Ber. 1,38 und 1,100.
3) Zeitschr. Chem. 1871, 292 und 1871, 673.
4) Ann. 137, 253.

Der α-Naphtalinaldehyd wurde daher in der Folge ausschliesslich nach der zu Anfang bezeichneten Methode aus dem α-Naphtonitril gewonnen.

Der Aldehyd stellt ein schwach gelblich gefärbtes, aromatisch riechendes Oel dar, welches unzersetzt bei 291,6° siedet. Sein Verhalten ist im Allgemeinen dem des Benzaldehydes ganz analog. Der Aldehyd bildet eine gut krystallisirende Bisulfitverbindung, welche zu seiner Reinigung dienen kann. Derselbe reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt mit fuchsinschwefliger Säure eine rothe Färbung. Mit Dimethylanilin und Chlorzink behandelt liefert er bei der Oxydation einen dem Bittermandelölgrün analogen Farbstoff. Auch die Phenylhydrazinverbindung des Aldehydes wurde dargestellt und endlich ein Versuch der Nitrirung desselben gemacht, bei welcher zwei Produkte resultirten. Die Lösung des einen von ihnen gab mit Aceton und Natronlauge eine intensive Farbenreaktion.

Da sich beim α-Naphtalinaldehyd, ähnlich wie beim Benzaldehyd, eine grosse Reaktionsfähigkeit erwarten liess, so bot sich ein weites Feld für die fernere Bearbeitung desselben. Am interessantesten erschien es, die für die Aldehyde und speciell für den Benzaldehyd charakteristische Eigenschaft der Bildung zahlreicher Condensationsprodukte auch für den neuen Aldehyd genauer kennen zu lernen.

Es wurden eine Reihe der für den Benzaldehyd wichtigen Condensationsvorgänge beim Aldehyd des Naphtalins der Untersuchung unterzogen und zwar, wie der experimentelle Teil zeigen wird, mit ungleichem Erfolge.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass sich der α-Naphtalinaldehyd den die Condensation bewirkenden Reagentien gegenüber, wie es vorauszusehen war, weit träger verhält, als der Benzaldehyd; eine Thatsache, die wahrscheinlich in

der grösseren Anhäufung der Kohlenstoffatome im Naphtalinmolekül ihren Grund hat.

In manchen Fällen tritt die Condensation ein, aber erst nach längerer Zeit oder unter Abänderung der Reaktionsbedingungen; in anderen entstehen Nebenprodukte, welche die Bildung des neuen Körpers erschweren oder verhindern. Die Veranlassung zu diesem letzteren Verhalten ist vielleicht in der Teilnahme des nicht substituirten Naphtalinkernes an der Reaktion zu suchen.

Lässt man zum Beispiel Ammoniak unter verschiedenen Bedingungen auf den α-Naphtalinaldehyd einwirken, so tritt zwar Reaktion ein, doch lässt sich die Bildung des Hydrobenzamids, welches aus dem Benzaldehyd mit so grosser Leichtigkeit entsteht, nicht konstatiren. Glatt vereinigen sich dagegen mit dem Aldehyde die aromatischen Amine, und ich erhielt auf diese Weise mehrere schön krystallisirende Anilide. Verhältnissmässig leicht vollzieht sich die Condensation des Aldehydes mit Hydroxylamin zum α-Naphtobenzaldoxim. Allerdings bedarf man hier längerer Zeit, als beim Benzaldehyd, um eine vollständige Umwandlung herbeizuführen, doch verläuft die Reaktion in erwünschter Weise, ist nach etwa vier Tagen beendet, und man gelangt so zu einer sehr schön krystallisirenden Verbindung.

Blausäure addirt sich an den Benzaldehyd, und zwar geschieht dies am besten, wenn man sie im Entstehungszustande einwirken lässt. Nach der von Spiegel[1]) beschriebenen Darstellungsweise kann man bequem grössere Quantitäten des Additionsproduktes, des Nitrils der Mandelsäure, gewinnen. Auch beim α-Naphtalinaldehyd erwies sich dies Verfahren als das geeignetste, um die Addition zu bewerkstelligen, doch gelingt es nur dann, die Hauptmenge der angewandten Substanz in das Nitril überzuführen, wenn man

1) Ber. 14, 239.

einen sehr grossen Ueberschuss von Cyankalium und Chlorwasserstoffsäure in Anwendung bringt. Die Verseifung des so erhaltenen Nitrils zur α-Naphtylglycolsäure verläuft ohne Schwierigkeit.

Nicht von dem gleichen Erfolge wurden Versuche begleitet, den Aldehyd des Naphtalins mit sich selbst zu condensiren. Der dem Benzoïn analoge Körper konnte nicht, wie jenes, in schöner Form erhalten werden. Vielmehr ergab sich als Reaktionsprodukt, trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen, nur eine sehr kleine, dem angewandten Aldehyd keineswegs entsprechende Menge noch unreiner, undeutlich krystallisirender Substanz, von deren weiterer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Günstige Resultate wurden erzielt durch Anwendung der Perkinschen Reaktion auf den Aldehyd zur Darstellung der Zimmtsäure und deren Abkömmlingen. Auch hier verläuft der Condensationsvorgang ungleich langsamer, als beim Benzaldehyd. Sei es nun, dass man Essigsäure-Anhydrid und essigsaures Natrium im Rohr oder durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler mit dem Aldehyd reagiren lässt, so erhält man selbst nach Verlauf von etwa sechs Tagen noch unveränderten Aldehyd zurück. Immerhin sind aber die Ausbeuten befriedigend: etwa ebenso gross wie beim Benzaldehyd.

Das auf den angedeuteten zwei Wegen zunächst erhaltene Produkt erwies sich jedoch nicht als einheitliche Substanz; vielmehr konnten aus demselben durch fraktionirte Krystallisation zwei verschieden schmelzende Säuren abgesondert werden, deren ganzes Verhalten die Vermutung nahe legten, dass hier zwei geometrisch isomere Säuren entstanden sein möchten. Die Thatsachen, auf welche sich jene Vermutung gründet, werden im experimentellen Teile näher erörtert werden. Eine entgültige Entscheidung dieser interessanten Frage konnte leider nicht herbeigeführt werden, da

nur die von der höher schmelzenden Zimmtsäure erhaltenen Quantitäten zu einem eingehenderen Studium ausreichend waren. Die letztgenannte Säure wurde durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in die α-Naphtylpropionsäure, durch Anlagern von Brom in das Dibromid dieser Säure übergeführt. Etwas weniger leicht, als diese beiden Processe, verlief die Addition von Bromwasserstoff und konnte nur im Rohr bewirkt werden. Die α-Naphtyl-β-brompropionsäure führte in der Folge in glatter Weise zum Styrol der α-Naphtalinreihe, aus welchem weiterhin das Styroldibromid dargestellt wurde.

Was die Nomenklatur der beschriebenen Verbindungen anlangt, so bin ich der von Bamberger[1]) vorgeschlagenen gefolgt, da die sonst angewandten Benennungen zu Irrthümern Veranlassung geben konnten. Der Complex $C_{10}H_7$ wurde mit Naphtyl, $C_{10}H_7CH_2$ mit Naphtobenzyl bezeichnet.

1) Ber. 20, 1119 und 20, 1703.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakderivaten auf den α-Naphtalinaldehyd.

Nach der für den Benzaldehyd bekannten Methode liess ich frisch aus der Bisulfitverbindung bereiteten α-Naphtalinaldehyd mit überschüssigem, wässrigen Ammoniak einige Tage stehen. Der Aldehyd verwandelte sich in der Kälte allmählig, schneller bei ganz gelindem Erwärmen in eine zähe, undurchsichtige, hellgelb gefärbte Masse, die keine Crystallisation zeigte. Dasselbe Produkt erhielt ich durch längeres Stehenlassen einer Lösung des Aldehyds in mit Ammoniak gesättigtem Alkohol. Die Masse löst sich in heissem Alkohol auf, krystallisirt aber nicht aus der Lösung. Beim Zusatz von verdünnter Säure wird sofort der Aldehyd unter Bildung eines Ammoniumsalzes regenerirt, ein für das Hydrobenzamid charakteristisches Verhalten. Versuche, durch Kochen mit einer wässrigen Kalilösung die direkte Umwandlung in das isomere Amarin herbeizuführen und so zu krystallisirten Verbindungen zu gelangen, hatten leider keinen Erfolg, und so konnte die Bildung von Hydrobenzamid nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Weit bessere Resultate wurden durch die Vereinigung des Aldehyds mit den Anilinen erzielt. Der Austritt von einem Molekül Wasser und die Bildung des Condensationsproduktes vollzieht sich in allen Fällen in der glattesten Weise.

α-Naphtobenzylidenanilin.
$C_{10} H_7 CH : NC_6 H_5$.

Zu einer Lösung von 2,5 g α-Naphtalinaldehyd in der dreifachen Menge absoluten Alkohols wurde 1,5 g Anilin gesetzt und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich grosse, gelbe, zu Warzen angeordnete Nadeln von α-Naphtobenzylidenanilin aus der Lösung aus. Um die Reaktion zu vervollständigen, erwärmte ich noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf ein Filter gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die blassgelben Nadeln den Schmelzpunkt 71°. Eine Stickstoffbestimmung der im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

$S = 0{,}1785$; $N = 9{,}4$; $b = 723$; $t = 12°$

ber. für $C_{10} H_7 CH : NC_6 H_5$.	gef.
$N = 6{,}06\,\%$	$N = 5{,}94\,\%$.

α-Naphtobenzyliden-o-Toluidin.
$C_{10} H_7 CH : NC_6 H_4 CH_3$.

1,5 g Aldehyd in absolutem Alkohol gelöst wurden mit 1,1 g *o*-Toluidin versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung setzte sich auf dem Boden des Gefässes ein braungefärbtes, schweres Oel ab. Die überstehende alkoholische Lösung wurde abgegossen und das Oel in der Kälte im Exsiccator stehen gelassen. Nach Verlauf mehrerer Tage hatte sich aus dem Oele eine reichliche Menge grosser, gelber, durchsichtiger Krystalle abgeschieden, denen jedoch noch Oel anhaftete. Zur Befreiung von demselben wurde die Krystallmasse auf Thonteller gebracht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde die Substanz in stern-

förmig gruppirten Blättchen erhalten, die bei 59° schmolzen. Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten

0,1430 g Subst. 7,4 ccm N. b = 718; t = 12°

ber. für $C_{10}H_7CH:NC_6H_4.CH_3$.	gef.
N = 5,72 %	N = 5,80 %.

α-Naphtobenzyliden-p-Toluidin.

$C_{10}H_7CH:N.C_6H_4CH_3$.

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie beim Anilid und o-Toluid. Die beiden Componenten, in absolutem Alkohol gelöst, vereinigten sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht, und nach dem langsamen Erkalten war die Lösung mit langen, gelben Nadeln des p-Toluids erfüllt. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 93°.

Stickstoffbestimmung:

S = 0,2040 g; N = 11,2; b = 719; t = 13°

ber. für $C_{10}H_7.CH:NC_6H_4.CH_3$	gef.
N = 5,72 %	N = 6,13 %.

α-Naphtobenzyliden-α-Naphtylamin.

$C_{10}H_7.CH:N.C_{10}H_7$.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 0,8 g Aldehyd mit einer solchen von 0,75 g α-Naphtylamin auf dem Wasserbade geht ebenfalls die Condensation vor sich. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung Oeltröpfchen aus, die beim Umschütteln zu einer Krystallmasse erstarren. Dieselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, und krystallisirt daraus in zu Warzen vereinigten Prismen, die bei 117° schmelzen.

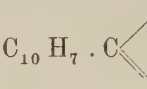
Stickstoffbestimmung:

S = 0,1440; N = 6,8; b = 724; t = 12°

ber. für $C_{10}H_7CH:N.C_{10}H_7$.	gef.
N = 4,98 %	N = 5,34 %.

Fast mit der gleichen Leichtigkeit, wie mit den Anilinen, tritt der α-Naphtalinaldehyd mit dem Hydroxylamin in Reaktion, und ich konnte so glatt zu dem dem Benzaldoxim analogen Körper gelangen, indem ich die von Petraczek angegebenen Methode[1]) in Anwendung brachte, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Einwirkung längere Zeit stattfinden muss, als dort vorgeschrieben ist.

α-Naphtobenzaldoxim.



In einem Kolben wurden 2 g α-Naphtalinaldehyd mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr, als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt, überschüssige Soda zugegeben und schliesslich Alkohol zugefügt, bis eine klare Lösung des Gemenges eintrat. Der Kolben wurde mit Kohlensäure gefüllt, verschlossen und unter öfterem Umschütteln fünf Tage stehen gelassen. Alsdann wurde der Inhalt mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung getrocknet. Liess ich den Aether freiwillig verdunsten, so blieb das gebildete Aldoxim als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse zurück. Beim schnelleren Abdampfen des Aethers bildete sich zuerst ein Oel, welches beim Umrühren mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Das Aldoxim wurde zunächst in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt und so in noch wenig gefärbten Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung[2]) wurden dieselben in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Aether geschüttelt, die aetherische Lösung abgehoben und nun so lange Kohlensäure eingeleitet, bis alles Aldoxim wieder ausgefallen war. Alsdann wurde

1) Ber. 15, 2785.
2) Beckmann, Ber. 20, 2766.

dasselbe mit Aether aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisirt und bildete so völlig farblose Nädelchen, die bei 98° schmolzen. In Wasser ist das Aldoxim schwer löslich und krystallisirt aus viel kochendem Wasser in prächtigen, langen Nadeln. Wird das Aldoxim mit Salzsäure gekocht, so wird der Aldehyd leicht regenerirt. Eine Stickstoffbestimmung der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz lieferte folgendes Result:

$$S = 0{,}2240;\ N = 17{,}1;\ b = 703;\ t = 10^0$$

ber. für $C_{10}H_7CH.NOH$.	gef.
$N = 8{,}19\,\%$	$N = 8{,}44\,\%$.

Anlagerung von Blausäure an den α-Naphtalinaldehyd.

Das beste Verfahren, um an Benzaldehyd Cyanwasserstoff anzulagern, rührt von Spiegel[1]) her. Mittelst der von ihm beschriebenen Methode gelingt es sehr leicht, aus dem Benzaldehyd das Mandelsäurenitril darzustellen, welches weiterhin glatt in Mandelsäure übergeführt werden kann. Ich musste daher annehmen, dass das genannte Verfahren auch beim α-Naphtalinaldehyd den günstigsten Erfolg haben werde. Doch bestätigte sich auch hier die Erfahrung, dass dieser Aldehyd ungleich schwerer angreifbar ist, als der Benzaldehyd. Bei der Einwirkung von nur einem Molekül Cyankalium und der entsprechenden Menge Chlorwasserstoff war nur eine sehr geringe Veränderung des Aldehydes wahrzunehmen. Die Reaktion vollzog sich mit einiger Vollständigkeit erst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses beider Reagentien.

3 g α-Naphtalinaldehyd wurden mit 12 g reinem Cyankalium, welches mit wenig Wasser angefeuchtet war, zu einem Brei verrührt. Zu demselben wurden mittelst eines

1) Ber. 14, 239.

Tropftrichters unter beständigem Umrühren 25 g starker Salzsäure allmählig zugelassen, während das Reaktionsgemisch durch Eis in guter Kühlung erhalten wurde. Die schwachgelbliche Farbe des Aldehyds war nunmehr in eine orangegelbe übergegangen. Es hatte sich gebildet das

α-Naphtylglycolsäurenitril.

$C_{10} H_7 . CHOH . CN.$

Dasselbe stellt ein gelbes, dickflüssiges Oel dar, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, der aus Chlorkalium bestehende Salzbrei mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung filtrirt und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Nitril wurde mit concentrirter, kalter Chlorwasserstoffsäure übergossen, einen Tag im Kolben stehen gelassen und dann noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wonach der grösste Teil als verseift gelten durfte. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich beim Umschütteln weisse Wärzchen von Mandelsäure aus. Um dieselben von unverändertem Nitril, Harz und anderen Verunreinigungen zu befreien, wurde der Kolbeninhalt mit Natriumcarbonat neutralisirt, die Lösung filtrirt und ausgeäthert. Nach dem Abheben der Aetherschicht wurde wieder angesäuert, und jetzt fiel die Säure zunächst in Form von Oeltröpfchen aus, die mit Aether aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein schwach gefärbtes Oel, aus welchem sich beim Stehen, namentlich beim Hinzufügen eines Tropfens Wasser, die Säure in Krystallen ausscheidet. Wenn nötig, muss die Operation zur Reinigung nochmals wiederholt werden.

α-Naphtylglycolsäure.

$C_{10} H_7 CHOH . COOH.$

Die so dargestellte Mandelsäure der α-Naphtalinreihe ist ein in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ziem-

lich löslicher Körper, welcher aus der wässrigen Lösung, wenn man dieselbe bei sehr gelinder Wärme verdampfen lässt, in schönen, farblosen Nädelchen, die sich zu regelmässigen, rosettenartigen Aggregaten vereinigen, erhalten werden kann. Der Schmp. derselben liegt bei 80—81°. Um die Substanz ganz wasserfrei zu erhalten, musste ich sie feingepulvert tagelang im luftverdünnten Raume stehen lassen, da sie das letzte anhaftende Wasser nur sehr allmählig abgiebt. Die auf solche Weise getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,1845 g Subst. gaben 0,4800 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.

ber. für $C_{10}H_7.CHOH.COOH$.	gef.
C = 71,29 %	C = 70,95 %
H = 4,95 %	H = 5,38 %.

Das Baryumsalz der Säure wird erhalten, wenn man zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes Chlorbaryum zufügt. Es fällt als weisser Niederschlag aus, der sich in viel kochendem Wasser löst und sich beim Erkalten in mikroskopischen Kryställchen wieder ausscheidet.

Das Silbersalz, erhalten mittelst Silbernitratlösung, fällt als pulvriger Niederschlag aus, der in Wasser so gut wie unlöslich ist und sich an der Luft bald rosa färbt.

Benzoïncondensation des α-Naphtalinaldehydes.

Die ohne Schwierigkeit zu erreichende Vereinigung zweier Moleküle Benzaldehyd zu Benzoïn, sowie zahlreicher anderer Aldehyde zu analogen Verbindungen, liess erwarten, dass auch der Aldehyd des Naphtalins in gleicher Weise reagiren würde. Hier verlief die Einwirkung jedoch nicht in erwünschter Weise.

Zunächst verfuhr ich nach der Vorschrift E. Fischers[1])

1) Ann. 211, 214.

für das Furfurol, später wurden die Bedingungen mehrfach abgeändert. In allen Fällen war das Resultat ein gleich ungünstiges. Wird der α-Naphtalinaldehyd in verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Cyankalium etwa $^1/_2$ Std. am Rückflusskühler erwärmt, so bleibt die Lösung hell, bei längerem Erhitzen färbt sie sich braun und scheidet beim Erkalten in beiden Fällen keine Krystallmasse ab. Nach dem Abdampfen der Lösung blieb eine mehr oder weniger dunkel gefärbte, ölige Masse zurück. Sie wurde mit Aether aufgenommen und zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Tierkohle erwärmt. Nach dem Filtriren und Verdunsten des Alkohols blieb eine sehr geringe Menge undeutlich krystallisirter Substanz zurück, die auf dem Thonteller vom anhaftenden Oel befreit über 200° unter Zersetzung schmolz. Da das erhaltene Produkt noch sehr unrein erschien, auch die Menge zu einer Analyse nicht ausreichend gewesen wäre, wurde ein weiterer Verfolg dieser Condensation aufgegeben.

Anwendung der Perkinschen Reaktion auf den α-Naphtalinaldehyd.

Wie in der Einleitung angedeutet werde, ist die Reaktion zwischen essigsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und Aldehyd eine bei Weitem langsamere, als beim Benzaldehyd. Lässt man die Einwirkung bei 150° einen Tag lang vor sich gehen, wie es bei jenem geschieht, so ist die Menge der gebildeten Zimmtsäure noch verschwindend klein. Am günstigsten erwies sich folgendes Verfahren der Darstellung:

2 Gew. Th. Aldehyd, 1 Gew. Th. entwässertes essigsaures Natrium werden mit 10 Gew. Th. Essigsäure-Anhydrid im Kolben am Rückflusskühler 50 Stunden erhitzt und zwar so, dass die Temperatur bei 145° beginnend, von Tag zu Tag wenig gesteigert, schliesslich bis auf 180° gebracht wurde. Beim jedesmaligen Abkühlen des Kolbens

wurde Kohlensäure eingeleitet, um eine Oxydation des Aldehyds zu vermeiden.

Statt am Rückflusskühler kann auch im Rohre erhitzt werden, und zwar genügen hierbei schon etwa 30 Stunden, doch darf man die Temperatur nicht über 160° steigern, da sonst leicht mehr harzige Nebenprodukte entstehen. Ueberhaupt lieferte das erstere Verfahren meist etwas bessere Ausbeuten, allerdings ist es auch umständlicher.

Die so erhaltene Reaktionsflüssigkeit wurde noch heiss in Wasser gegossen, alsbald ein kräftiger Dampfstrom hindurchgeleitet und so der noch unangegriffene Aldehyd übergetrieben. Alsdann wurde der Kolbeninhalt bis zur alkalischen Reaktion mit festem kohlensauren Natrium versetzt, von den gebildeten harzigen und öligen Produkten abfiltrirt und angesäuert, die in weissen Flocken ausgefallene Säure auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Aus den harzigen Massen, die sich in grösserer Menge bilden, wenn die Darstellung im geschlossenen Rohre geschieht, kann noch Säure gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird der Harzrückstand in heissem Alkohol gelöst, die Lösung in viel Wasser gegossen und angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und in kohlensaurem Natrium gelöst. Vom ungelöst bleibenden Rückstand wird filtrirt und aus dem Filtrat die Säure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Die auf die beschriebenen Weisen erhaltene Säuremenge betrug 45—50% der theoretischen Ausbeute, doch zeigte sie auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt. Derselbe lag jedesmal, sei es, dass die Reaktion im Rohr oder im offenen Kölbchen vorgenommen war, zwischen 180° und 200°, zwischen welchen Grenzen ein allmähliges Schmelzen standfand.

Zur Reinigung der Zimmtsäure, resp. deren Trennung von Nebenprodukten unterwarf ich die gewonnene rohe

Säure der fraktionirten Krystallisation aus kochendem Wasser. $^1/_2$ Liter Wasser, in dem etwa 1,5 g Säure suspendirt waren, wurde zum Kochen erhitzt und schnell filtrirt. Ein Teil der Säure war gelöst und fiel beim Erkalten des Filtrats krystallinisch wieder aus. Die grössere Menge war ungelöst auf dem Filter zurückgeblieben und wurde nun noch fünf Male derselben Operation unterworfen, indem jedesmal $^1/_2$ Liter Wasser zur Absonderung einer neuen Fraktion angewandt wurde. Auf diese Weise wurden einesteils sechs Fraktionen mit allmählig von 157—206° steigenden Schmelzpunkten erhalten, andresteils eine einheitliche Säure, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fast scharf bei 211—212° schmolz.

Es ist die

α-Naphtozimmtsäure.

$C_{10}H_7 . CH : CH . COOH.$

Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, baumförmig angeordneten Nädelchen oder spirillenartigen Gebilden, aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, etwa 1 Th. in 7000 Th. kochenden Wassers.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1980 g Subst. gaben 0,5695 g CO_2 u. 0,0950 g H_2O,
II. 0,1740 g Subst. gaben 0,5025 g CO_2 u. 0,0830 g H_2O,

ber. für $C_{10}H_7 CH : CH . COOH$.	gef. I.	II.
C = 78,79 %	C = 78,43 %	78,74 %
H = 5,05 %	H = 5,30 %	5,29 %.

Die Salze dieser Säure verhalten sich ähnlich denen der gewöhnlichen Zimmtsäure. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt durch Chlorcalcium ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Kochen in viel Wasser löst.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Calciumsalz in wasserhellen, glänzenden Blättchen wieder aus. Das auf gleiche Weise erhaltene Baryumsalz scheidet sich in büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Kupfersulfat liefert einen unlöslichen, pulvrigen Niederschlag. Beim Zusatz von etwas Essigsäure löst sich derselbe etwas beim Erhitzen und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in baumförmigen Gebilden.

Die bei der Isolirung der Zimmtsäure gewonnenen, zwischen 157 und 206° schmelzenden Fraktionen unterwarf ich abermals fraktionirter Krystalisation aus heissem Wasser, um auf diese Weise womöglich zu einer zweiten einheitlichen Substanz, und zwar, wie ich annehmen musste, zu einer isomeren Zimmtsäure zu gelangen. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte jedoch so nicht erreicht werden, und auch ein Versuch, aus dem in Natriumcarbonat gelösten Substanzengemisch durch fraktionirte Fällung mittelst verdünnter Schwefelsäure einen scharf schmelzenden Körper zu erhalten, hatte keinen günstigen Erfolg. Auf beide Weisen wurden nur Säuregemische erhalten, deren Schmelzpunkt bei wiederholten Darstellungen im Durchschnitt 157 – 167° betrug. Ein fast scharfer Schmp. wurde auf folgende Weise herbeigeführt: Mehrere Fraktionen, deren Schmp. innerhalb der Grenzen 160 und 175 lag, wurden in viel Alkohol gelöst und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich auf dem Boden des Gefässes zu Warzen vereinigte Nadeln ab, die nach dem Abgiessen der Mutterlauge und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fast scharf bei 177° schmolzen. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt:

0,1895 g Subst. gaben 0,5440 g CO_2 und 0,0920 g H_2O

ber. für $C_{10}H_7CH:CH.COOH$	gef.
C = 78,79 %	C = 78.31 %
H = 5,05 %	H = 5,39 %.

Nun lag der Gedanke nahe, dass das bei der Bildung der Zimmtsäure auftretende Nebenprodukt nicht etwa, wie angenommen wurde, eine isomere Zimmtsäure, sondern, wenn der α-Naphtalinaldehyd sich in ähnlicher Weise, wie der Benzaldehyd, leicht oxydirte, α-Naphtoësäure sein möchte. Die angegebene Analyse des bei 177° schmelzenden Körpers konnte in dieser Frage keine Entscheidung geben, denn es war einerseits nicht auffällig, dass ein Gemisch von α-Naphtozimmtsäure und α-Naphtoësäure zusammen aus alkoholischer Lösung krystallisirte und auch einen scharfen Schmelzpunkt zeigte, andrerseits schien auch der Schmp. 157—167° der oben erwähnten niedrigsten Fraktionen, der dem der α-Naphtoësäure (Schmp. 160°) sehr nahe kommt, für jene Annahme zu sprechen, und so erklärte es sich, dass bei Gegenwart einer geringen Menge von α-Naphtoësäure die Analyse 0,48 % Kohlenstoff zu wenig ergab. (C in der α-Naphtoësäure beträgt 76,75 %).

Gegen den hier ausgeführten Einwand, dass bei der Darstellung der Zimmtsäure α-Naphtoësäure als Nebenprodukt entstanden sein könnte, sprechen folgende Thatsachen:

Bei den übrigen Condensationsversuchen, die mit dem α-Naphtalinaldehyd unternommen wurden, konnte in keinem Falle die gleichzeitige Bildung von α-Naphtoësäure wahrgenommen werden.

Ueberhaupt zeigte sich, dass der Aldehyd sich nicht besonders leicht oxydirt, denn ein Tropfen desselben auf ein Uhrglas gebracht, war nach etwa achttägigem Stehen an der Luft erst zum kleinsten Teile in α-Naphtoësäure übergegangen.

Der oben erwähnte Schmelzpunkt des durch Anwendung der Perkin'schen Reaktion auf den α-Naphtalinaldehyd zunächst gewonnenen rohen Säurengemenges war in allen Fällen fast genau der gleiche (180 – 200°), sei es, dass die Einwirkung im offenen Kölbchen, am Rückflusskühler oder im Einschmelzrohre vorgenommen wurde. Auch dann ver-

ringerte sich die niedriger schmelzende Säurenmenge nicht, wenn in einer Kohlensäureatmosphäre gearbeitet wurde.

Ferner mag das Verhalten der Säure gegen Kaliumpermanganatlösung Erwähnung finden. Setzt man zu der Lösung der α-Naphtozimmtsäure in Natriumcarbonat tropfenweise Permanganatlösung, so wird dieselbe momentan entfärbt, bis sämmtliche Säure in den α-Naphtalinaldehyd übergegangen ist. Der Niederschlag von Braunstein wird in schwefliger Säure gelöst und der Aldehyd mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird von Neuem Permanganatlösung zugefügt und im Wasserbade etwas erwärmt. Setzt man dann schweflige Säure und etwas verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt die gebildete α-Naphtoësäure aus. Diese für ungesättigte Verbindungen charakteristische Reaktion verläuft in ganz gleicher Weise, wie bei der α-Naphtozimmtsäure, auch bei den niedrigst schmelzenden der oben erwähnten Fraktionen. Als niedrigste derselben wurde durch Ausäthern des Filtrates der durch Schwefelsäure gefällten Zimmtsäure eine Säuremenge erhalten, die aus Alkohol in blassgefärbten Krystallen sich ausschied und schon bei 155—160° schmolz. Dieselbe musste, wenn man die Bildung von α-Naphtoësäure annahm, fast nur aus solcher bestehen. Doch auch hier trat momentan Entfärbung der zugesetzten Permanganatlösung ein; es hatte sich eine beträchtliche Menge Aldehyd gebildet, daneben war jedoch beim Ansäuern eine Ausfüllung von α-Naphtoësäure nicht zu bemerken. Dieselbe bildete sich erst bei weiterer Oxydation, wie oben für die α-Naphtozimmtsäure angegeben war.

Unter der Voraussetzung, dass zwei geometrisch isomere Säuren vorlägen, musste man annehmen, dass eine von beiden (wahrscheinlich die höher schmelzende) die stabilere Form verträte, und dass daher die eine von beiden in die andere übergeführt werden könnte. Zu diesem Zwecke wurde die niedriger schmelzende Säure einesteils mit starker Natron-

lauge, andresteils mit conc. Chlorwasserstoffsäure einige Stunden gekocht. In beiden Fällen war völlige Zersetzung der Substanz eingetreten. Dasselbe fand auch bei der α-Naphtozimmtsäure statt.

Zu einer weiteren Untersuchung, namentlich zur vergleichenden Darstellung mehrerer Derivate, reichten die erhaltenen Mengen der niedriger schmelzenden Säure nicht aus, und es musste daher das Studium derselben abgebrochen werden. Die Bildung zweier geometrisch isomerer Säuren bei der Darstellung der α-Naphtozimmtsäure kann als wahrscheinlich angenommen werden, darf jedoch nicht als bewiesen gelten.

Derivate der α-Naphtozimmtsäure.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, gelingt es leicht, durch Anlagern von Wasserstoff und von Brom Additionsprodukte der α-Naphtozimmtsäure darzustellen. Man gelangt so zu der β-Naphtylpropionsäure und deren Dibromid.

β-Naphtylpropionsäure.

$$C_{10} H_7 CH_2 CH_2 . COOH.$$

Zur Darstellung der Säure wurde 1 g α-Naphtozimmtsäure in einer Stöpselflasche in Wasser suspendirt, festes Natriumamalgam in kleinen Stückchen zugegeben und einige Zeit stehen gelassen, indem öfter kräftig umgeschüttelt wurde. Nach zwei bis drei Tagen ist die Reduktion vollendet, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass ein Tropfen verdünnter Permanganatlösung durch eine Probe der Säurelösung nicht mehr entfärbt wird. Während der Reaktion wurde der Ueberschuss an Natronlauge durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure paralysirt. Nach beendigter Reaktion wurde die entstandene Säure mit Schwefelsäure ausgefällt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure farblose Nädelchen, die bei

148° schmelzen. In kochendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt:

0,1230 g Subst. gaben 0,3515 g CO_2 und 0,0715 g H_2O

ber. für $C_{10}H_7 . CH_2 CH_2 . COOH$	gef.
C = 78,00 %	C = 77,94 %.
H = 6,00 %	H = 6,42 %.

Dibrom-α-Naphtohydrozimmtsäure.

$C_{10}H_7 . CH\,Br . CH\,Br . COOH.$

Lässt man zur Darstellung des Dibromids der α-Naphtozimmtsäure Bromdämpfe direkt längere Zeit auf die Zimmtsäure einwirken, so findet Zersetzung der Substanz statt. Am geeignetsten zur Darstellung erwies sich folgendes Verfahren: 1 g Säure wurde in wenig Chloroform suspendirt, und Brom, welches in Chloroform gelöst war, in kleinem Ueberschuss unter guter Kühlung und Umschütteln allmählig hinzugefügt. Nach kurzer Zeit war eine klare Lösung entstanden. Dieselbe wurde einige Zeit stehen gelassen, und dann das überschüssige Brom durch tropfenweise bis zur Entfärbung zugesetzte Lösung von schwefliger Säure beseitigt. Beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur blieb das Dibromid als weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt, schied sich in schönen wasserhellen Blättchen ab, die bei 189° unter Zersetzung schmolzen. Aus Aether krystallisirt die Substanz in kleinen Büscheln.

Eine Brombestimmung nach Carius hatte folgendes Ergebniss:

0,1845 g Subst. gaben 0,1930 g Ag Br.

ber. für $C_{10}H_7 CH\,Br . CH\,Br . COOH$	gef.
Br = 44,69 %	Br = 44,51 %.

Reduktion des Dibromids. Eine kleine Menge der Dibromzimmtsäure wurde in wenig Eisessig gelöst, darauf

Zinkstaub allmählig in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln zugesetzt. Zuerst wurde das Reactionsgemisch mit Wasser gekühlt, dann einige Zeit stehen gelassen und schliesslich ganz gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem vom Zinkstaub abfiltrirt war, wurde die Eisessiglösung in viel Wasser gegossen, worauf sich ein starker flockiger Niederschlag abschied. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte Krystallform und Schmelzpunkt der α-Naphtozimmtsäure. Dieselbe hatte sich durch die Reduktion zurückgebildet.

Weniger leicht, als die Bildung der beschriebenen Wasserstoff- und Bromadditionsprodukte, vollzieht sich die Anlagerung von Bromwasserstoff an die α-Naphtozimmtsäure. Wird die Säure in bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure suspendirt, in einem fest verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln acht Tage stehen gelassen, so findet, im Gegensatz zu dem Verhalten der gewöhnlichen Zimmtsäure, keine Einwirkung statt. Die Säure wird unverändert zurückgewonnen. Die Reaktion gelingt erst bei höherer Temperatur unter Druck, gemäss dem von Einhorn[1]) für die Nitrozimmtsäure beschriebenen Verfahren.

α-Naphtyl-β-Brompropionsäure.

$C_{10} H_7 . CH Br . CH_2 . COOH.$

3 g α-Naphtozimmtsäure wurden im Rohr mit der zehnfachen Menge Eisessig, der bei 0^0 mit Bromwasserstoff gesättigt war, etwa $2^1/_2$—3 Stunden im Wasserbade bis auf 100^0 erwärmt. Das noch warme Rohr wurde geöffnet. Nach dem Erkalten hatten sich bräunlich gefärbte Krystalle im Rohr abgesetzt. Der Rohrinhalt wurde mit Chloroform versetzt, in Wasser gegossen und stark geschüttelt. Die gebildete Hydrobromsäure ging in das Chloroform über. Die

1) Ber. 16, 2208.

Chloroformlösung wurde nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Abheben der wässrigen Schicht verdunstet. Die Hydrobromsäure hinterblieb in schwach bräunlich gefärbten Krystallen. Zur Reinigung wurden dieselben abermals in Chloroform gelöst und unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten der Lösung blieb die Säure als schneeweise Krystallmasse zurück. Dieselbe bestand aus farblosen Nadeln, die bei 216° schmolzen. Bei einer Brombestimmung gaben:

0,2245 g Subst. 0,1505 g Ag Br.

ber. für $C_{10}H_7CHBr.CH_2.COOH$	gef.
Br = 28,68 %	Br = 28,51 %

Suspendirt man die α-Naphtyl-β-brompropionsäure in wenig Wasser, giebt in der Kälte eine Lösung von kohlensaurem Natrium zu und schüttelt um, so wird die Flüssigkeit sofort milchig trübe, und man nimmt einen deutlichen Styrolgeruch wahr. Beim Stehen der Flüssigkeit scheiden sich Oeltröpfchen aus. Dieselben sind das

α-Naphtalinstyrol.

$C_{10}H_7.CH:CH_2$.

Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben bleibt das α-Naphtalinstyrol als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, welches aromatisch, dem Styrol des Benzols ähnlich, aber weit schwächer riecht. Eine Siedepunktsbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die erhaltene Flüssigkeitsmenge (aus 2,5 g der Hydrobromsäure etwa 1 g Styrol) nicht ausreichte. Dieselbe wurde daher sofort der Bromirung unterworfen.

α-Naphtalinstyroldibromid.

$C_{10}H_7.CHBr.CH_2Br$.

Zu 1 g α-Naphtalinstyrol, welches in Chloroform gelöst war, wurde unter guter Kühlung etwas mehr als die theo-

rethische Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, tropfenweise zugefügt. Zuerst trat die Entfärbung momentan ein, allmählig langsamer. Schliesslich verschwindet die Farbe des Broms nicht mehr. Nach einigem Stehen wurde die Lösung langsam verdunstet und es blieb das Bromid in farblosen Täfelchen zurück, die aus Chloroform umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen alsdann bei 168° und sind in Alkohol sehr schwer löslich.

Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,1475 g Subst. gaben 0,1765 g Ag Br.

ber. für $C_{10}H_7CH\,Br\,.\,CH_2Br$	gef.
Br = 50,95 %	Br = 50,91 %

Obwohl es von Interesse gewesen wäre, die Eigenschaften der Derivate der α-Naphtozimmtsäure weiter zu studiren, namentlich die Darstellung des α-Naphtylacetylens aus dem Styrolbromid, sowie der α-Naphtylpropiolsäure aus dem Dibromid der Zimmtsäure zu unternehmen, so musste doch bei dem sehr geringen Mengen der gewonnenen Substanzen, und zumal die genannten Reaktionen nicht sehr glatt verlaufen, hier von ferneren Versuchen abgesehen werden.